

Svein et al.

JP-A-7-105977, page (2), column 1, line 1 to page (4),  
column 6, line 26

[Claims]

1. A non-aqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode, a negative electrode made of a carbon-based material having a d value ( $d_{002}$ ) of not greater than 0.37 angstrom on lattice plane (002) as a negative electrode material and a non-aqueous electrolytic solution, characterized in that said non-aqueous electrolytic solution comprises pyridine or derivative thereof incorporated therein in an amount of from 0.1 to 1% by weight.

2. The non-aqueous electrolyte secondary battery according to Claim 1, wherein said pyridine derivative is  $\alpha$ -picoline,  $\beta$ -picoline or  $\gamma$ -picoline.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of Application]

The present invention relates to a non-aqueous electrolyte secondary battery. More particularly, the present invention relates to an improvement of non-aqueous electrolytic solution for the purpose of improving cycle life performance.

[0002]

[Prior Art and Problems that the Invention is to Solve]

In the recent years, carbon-based materials such as coke and graphite have been proposed as new negative electrode

materials for non-aqueous electrolyte secondary battery which can substitute for conventional metallic lithium because they are excellent in flexibility and cannot cause internal shortcircuiting due to the growth of branch-like electrodeposited lithium.

[0003]

However, when a carbon-based material having a high crystallinity, i.e., high graphitization degree is used as a negative electrode material, a problem arises that the progress of charge and discharge cycle is accompanied by the decomposition of the non-aqueous electrolytic solution on the carbon negative electrode that causes the production of gas, resulting in gradual drop of battery capacity. In other words, a carbon-based material having a high degree of graphitization is advantageous in that it can provide a high capacity but also is disadvantageous in that it can easily react with the non-aqueous electrolytic solution and thus gives a poor cycle life performance.

[0004]

The present invention has been worked out under these circumstances.- An object of the present invention is to improve the cycle life performance of a non-aqueous electrolyte secondary battery comprising a carbon-based material having a high degree of graphitization as a negative electrode material.

[0005]

[Means for Solving the Problems]

The non-aqueous electrolyte secondary battery according to the present invention for accomplishing the foregoing object lies in a non-aqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode, a negative electrode made of a carbon-based material having a  $d$  value ( $d_{002}$ ) of not greater than 0.37 angstrom on lattice plane (002) as a negative electrode material and a non-aqueous electrolytic solution, characterized in that the non-aqueous electrolytic solution comprises pyridine or derivative thereof incorporated therein in an amount of from 0.1 to 1% by weight.

[0006]

As the foregoing pyridine derivative there may be used an alkyipyridine having a  $C_1$ - $C_3$  alkyl group substituted for the hydrogen atom in the ortho-, meta- or para-position in pyridine. Examples of such an alkyipyridine include  $\alpha$  form of picoline ( $\alpha$ -picoline),  $\beta$  form ( $\beta$ -picoline), and  $\gamma$  form ( $\gamma$ -picoline).

[0007]

In the invention, the non-aqueous electrolytic solution comprises pyridine or a pyridine derivative (hereinafter referred generically to as "pyridines") incorporated therein. These pyridines are adsorbed to the carbon-based material to form a lithium ion-permeable film (protective film) on the surface of the carbon-based material. This protective film inhibits the decomposition and deterioration of the non-aqueous electrolytic solution.

[0008]

The reason why the  $d_{002}$  value of the carbon-based material is restricted to not greater than 3.37 angstrom is that when a carbon-based material having a crystallinity as high as not greater than 3.37 angstrom as calculated in terms of  $d_{002}$ , the decomposition and deterioration of the non-aqueous electrolytic solution can be recognized very remarkably. Examples of such a carbon-based material having a high crystallinity include graphite (natural graphite and artificial graphite), and modified coke which has been obtained by high pressure processing such that the crystallinity thereof is raised to have a  $d^{002}$  value of not greater than 3.37 angstrom.

[0009]

The reason why the added amount of pyridines is restricted to from 0.1 to 1% by weight of the total amount of the non-aqueous electrolytic solution is that when the added amount of pyridines falls below 0.1% by weight, a film having a sufficient thickness cannot be formed, making it impossible to inhibit sufficiently the decomposition of the non-aqueous electrolytic solution on the surface of the carbon-based material and hence sufficiently improve the cycle life performance of the battery. On the contrary, when the added amount of pyridines exceeds 1% by weight, the resulting protective film is too thick and thus has a poor lithium ion permeability, causing an increase in the reaction resistivity of the electrode and hence

deteriorating the cycle life performance of the battery.

[0010]

In accordance with the invention, the decomposition and deterioration of the non-aqueous electrolytic solution, which is caused by the use of a carbon-based material having a high crystallinity as a negative electrode material, is solved by adding pyridines to the non-aqueous electrolytic solution in a predetermined amount so that a film is formed on the surface of the carbon-based material to inhibit the decomposition of the non-aqueous electrolytic solution, hence making it possible to improve the cycle life performance of the battery. Therefore, as the positive electrode material and the solute and solvent of the non-aqueous electrolytic solution there may be used any materials which have heretofore been proposed and used for non-aqueous electrolyte secondary battery without any restriction.

[0011]

Examples of the positive electrode material (active material) employable herein include  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ , and  $\text{LiFeO}_2$ . Examples of the non-aqueous electrolytic solution employable herein include a solution having a solute such as  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$  and  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  dissolved in a mixture of an organic solvent such as ethylene carbonate, vinylene carbonate and propylene carbonate and a low boiling solvent such as dimethyl carbonate, diethyl carbonate, 1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane and

ethoxymethoxyethane in an amount of from 0.7 to 1.5 M (mol/l).

[0012]

[Action]

Pyridine or a derivative thereof which has been added to the non-aqueous electrolytic solution is adsorbed to the surface of a carbon-based material having a high crystallinity to form an adsorption film (protective film) on the surface of the carbon-based material, inhibiting the decomposition and deterioration of the non-aqueous electrolytic solution on the surface of the carbon-based material.

[0013]

In a non-aqueous electrolyte secondary battery comprising metallic lithium as a negative electrode, too, the progress of charge and discharge cycle is accompanied by the reaction of metallic lithium with the non-aqueous electrolytic solution that causes a film made of reaction product (organic material) to be formed on the surface of metallic lithium, resulting in the increase of the reaction resistivity of the electrode and hence the deterioration of the cycle life performance of the battery. However, when the negative electrode material comprises metallic lithium, even if the non-aqueous electrolytic solution comprises pyridine or a derivative thereof incorporated therein, it merely causes further formation of an adsorption film of pyridines on the film of product of

reaction of metallic lithium with the non-aqueous electrolytic solution, making it impossible to improve the cycle life performance of the battery. Accordingly, it can be said that the effect of improving the cycle life performance exerted by the addition of pyridine or a derivative thereof to the non-aqueous electrolytic solution is recognized only when the negative electrode material is a carbon-based material having a high crystallinity.

[0014]

The present invention will be further described in the following examples, but the present invention should not be construed as being limited thereto.

[0015]

(Example 1)

A non-aqueous electrolyte secondary battery having AA size (battery according to the invention) was prepared.

[0016]

[Positive electrode]

$\text{LiCoO}_2$  as a positive active material and an artificial graphite as an electrically-conducting material were mixed at a weight ratio of 9 : 1 to obtain a mixture. The mixture thus obtained was then dispersed in a 5 wt-% N-methylpyrrolidone (NMP) solution of a polyvinylidene fluoride to prepare a slurry. The slurry thus prepared was applied to an aluminum foil as a positive electrode current collector on the both sides thereof by doctor blade method, and then dried at a temperature of 150°C in vacuo for 2

hours to prepare a positive electrode.

[0017]

[Negative electrode]

A graphite powder ( $d_{002} = 3.354$  angstrom) was dispersed in a 5 wt-% NMP solution of a polyvinylidene fluoride as a binder to prepare a slurry. The slurry thus prepared was applied to a copper foil as a negative electrode current collector on the both sides thereof by doctor blade method, and then dried at a temperature of 150°C in vacuo for 2 hours to prepare a negative electrode.

[0018]

[Non-aqueous electrolytic solution]

$\text{LiPF}_6$  was dissolved in a mixture of the same volume of ethylene carbonate and dimethyl carbonate in a proportion of 1 M. Subsequently, pyridine was added to the solution to prepare a non-aqueous electrolytic solution containing pyridine in an amount of 0.5% by weight.

[0019]

[Preparation of battery]

The positive and negative electrodes and non-aqueous electrolytic solution thus prepared were used to prepare an AAA size battery BA1 of the invention. As a separator there was used a microporous membrane made of polypropylene (trade name "Cellguard", produced by Hoechst Cellaneds Inc.). The separator was then impregnated with the foregoing non-aqueous electrolytic solution.

[0020]



Fig. 1 is a sectional view schematically illustrating the battery BA1 of the invention thus prepared. The battery BA1 of the invention shown in Fig. 1 comprises a positive electrode 1, a negative electrode 2, a separator 3 for separating the two electrodes, a positive electrode lead 4, a negative electrode lead 5, a positive electrode external terminal 6, and a negative electrode can 7. The positive electrode 1 and the negative electrode 2 are received in the negative electrode can 7 in the form of coil obtained by spirally winding with the separator 3 impregnated with a non-aqueous electrolytic solution interposed therebetween. The positive electrode 1 is connected to the positive electrode external terminal 6 via the positive electrode lead 4. The negative electrode 2 is connected to the negative electrode can 7 via the negative electrode lead 5. In this arrangement, chemical energy produced in the battery can be externally withdrawn as an electric energy.

[0021]

(Example 2)

A non-aqueous electrolytic solution was prepared in the same manner as in Example 1 except that  $\alpha$ -picoline was added in an amount of 0.5% by weight instead of pyridine. Subsequently, an AAA size battery BA2 of the invention was prepared in the same manner as in Example 1 except that the foregoing non-aqueous electrolytic solution was used.

[0022]

(Comparative Example 1)

A non-aqueous electrolytic solution was prepared in the same manner as in Example 1 except that pyridine was not added. Subsequently, an AAA size battery BC1 of the invention was prepared in the same manner as in Example 1 except that the foregoing non-aqueous electrolytic solution was used.

[0023]

[Cycle life performance]

The batteries BA1 and BA2 of the invention and the comparative battery BC1 (all have a discharge capacity of 600 mAh in the initial stage of cycle) were each charged to a charge termination voltage of 4.2 V at 200 mA, and then discharged to a discharge termination voltage of 2.75 V at 200 mA. Thus, these batteries were examined for cycle life performance. The results are shown in Fig. 2.

[0024]

Fig. 2 is a graph of the cycle life performance of the various batteries with discharge capacity (mAh) plotted as ordinate and number of cycles (number of times) plotted as abscissa. As shown in the graph, the discharge capacity of the batteries BA1 and BA2 of the invention at 1,000th cycle are as great as 581.7 mAh (percent capacity deterioration: 3.0%) and 577.8 mAh (percent capacity deterioration: 3.7%), respectively, while that of the comparative battery BC1 at 1,000th cycle is as small as 481.2 mAh (percent capacity deterioration: 20%). This

shows that the drop of discharge capacity due to the decomposition of the non-aqueous electrolytic solution during charge and discharge cycle can be remarkably inhibited by the addition of pyridines to the non-aqueous electrolytic solution.

[0025]

<Relationship between the added amount of pyridines and the cycle life performance>

Batteries of the invention and comparative batteries were prepared in the same manner as in Examples 1 and 2 except that the added amount of pyridine or  $\alpha$ -picoline was changed to 0.05% by weight, 0.1% by weight, 1% by weight, 2% by weight and 3% by weight, respectively. Subsequently, these batteries were each subjected to charge and discharge cycle test under the same conditions as mentioned above to determine the percent capacity deterioration thereof at 1,000th cycle. Thus, the relationship between the added amount of pyridines and the cycle life performance of the battery. The results are set forth in Table 1. For convenience of comparison, Table 1 also shows the percent capacity deterioration of the battery BA1 of the invention and the comparative battery BC1 shown in Fig. 1 at 1,000th cycle.

[0026]

Table 1

Added amount of pyridine (wt-%)	% Capacity deterioration at 1,000th cycle
None	20
0.05	15
0.1	3.1
0.5	3.0
1	3.2
2	4.5
3	10

[0027]

Table 2

Added amount of $\alpha$ -picoline (wt-%)	% Capacity deterioration at 1,000th cycle
None	20
0.05	15
0.1	3.6
0.5	3.7
1	3.7
2	6.7
3	40

[0028]

As can be seen in Tables 1 and 2, when the added amount of pyridine or  $\alpha$ -picoline is from 0.1 to 1% by weight based on the weight of the non-aqueous electrolytic solution, the percent capacity deterioration can be exceptionally reduced, making it possible to obtain a non-

aqueous electrolyte secondary battery having an excellent cycle life performance.

[0029]

The foregoing examples have been described with reference to the case where the present invention is applied to AAA size battery. However, the battery of the invention is not specifically limited in its shape. The present invention can be applied to a non-aqueous electrolyte secondary battery in other forms such as flat and rectangle.

[0030]

The foregoing examples have been described also with reference to the case where as the pyridine derivative there is used  $\alpha$ -picoline. However, even when other pyridine derivatives such as  $\beta$ -form and  $\gamma$ -form are used, a non-aqueous electrolyte secondary battery having the same excellent cycle life performance can be obtained.

[0031]

[Effect of the Invention]

The decomposition of the non-aqueous electrolytic solution on the surface of the carbon-based material can be inhibited by a film of pyridine or a derivative thereof formed on the surface of the carbon-based material, making it possible to provide the battery of the invention with a reduced percent capacity deterioration with the progress of charge and discharge cycle and hence an excellent cycle life performance. Thus, the present invention has an

excellent inherent effect.

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 is a sectional view of an AAA size battery of the invention.

Fig. 2 is a graph illustrating the cycle life performance of batteries of the invention and a comparative battery.

[Description of the Reference Numerals and Signs]

- BA1 Battery of the invention
- 1 Positive electrode
- 2 Negative electrode
- 3 Separator

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-105977

(43) 公開日 平成7年(1995)4月21日

(51) Int.Cl. <sup>2</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40	A			
4/02	D			
4/58				

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-277708

(22) 出願日 平成5年(1993)10月8日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 末森 敦

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72) 発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(72) 発明者 山本 祐司

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋  
電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

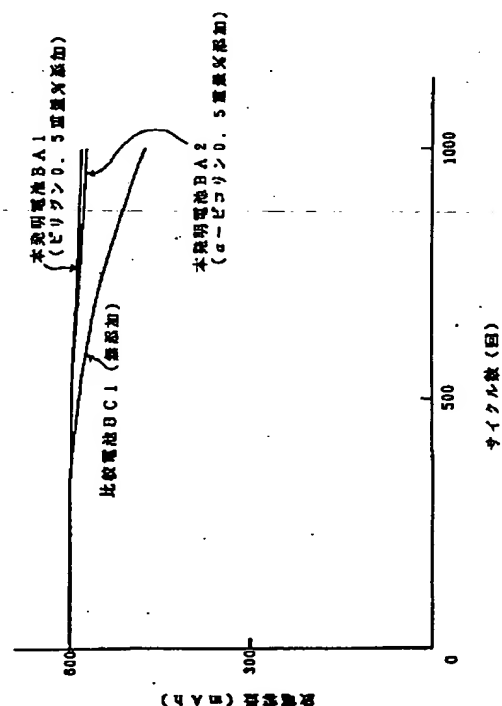
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【構成】正極と、格子面(002)面におけるd値( $d_{002}$ )が3.37Å以下である炭素材料を負極材料とする負極と、ビリジンは又はビリジン誘導体が0.1~1重量%添加されてなる非水電解液とを備える。

【効果】炭素材料の表面における非水電解液の分解が、炭素材料の表面に吸着生成するビリジンは又はビリジン誘導体の被膜により抑制されるので、充放電サイクルの進行に伴う容量劣化率が小さくサイクル特性に優れる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】正極と、格子面（002）面における d 値（ $d_{002}$ ）が 3.37 Å 以下である炭素材料を負極材料とする負極と、非水電解液とを備える非水電解液二次電池において、前記非水電解液にビリジンを又はビリジン誘導体が 0.1～1 重量% 添加されていることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】前記ビリジン誘導体が、 $\alpha$ -ピコリン、 $\beta$ -ピコリン又は  $\gamma$ -ピコリンである請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水電解液二次電池に係わり、詳しくはサイクル特性の改善を目的とした、非水電解液の改良に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、コークス、黒鉛等の炭素材料が、可撓性に優れること、樹枝状の電析リチウムの成長に因る内部短絡の虞れが無いことなどの理由から、従前の金属リチウムに代わる非水電解液二次電池の新しい負極材料として提案されている。

【0003】しかしながら、結晶性が高い、すなわち黒鉛化度が大きい炭素材料を負極材料として用いると、充放電サイクルの進行に伴い炭素負極上で非水電解液がガスの発生を伴って分解するため電池容量が次第に低下するという問題があった。すなわち、黒鉛化度が大きい炭素材料には、高容量化が可能であるという利点がある反面、非水電解液と反応し易いためサイクル特性が良くないという欠点があるのである。

【0004】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、黒鉛化度が大きい炭素材料を負極材料とする非水電解液二次電池のサイクル特性を改善することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水電解液二次電池（以下「本発明電池」と称する。）は、正極と、格子面（002）面における d 値（ $d_{002}$ ）が 3.37 Å 以下である炭素材料を負極材料とする負極と、非水電解液とを備えてなる非水電解液二次電池において、前記非水電解液にビリジン又はビリジン誘導体が 0.1～1 重量% 添加されていることを特徴とする。

【0006】ビリジン誘導体としては、ビリジンのオルト、メタ又はパラの位置の水素原子が炭素数 1～3 のアルキル基で置換されたアルキルビリジンなどが挙げられ、アルキルビリジンの具体例としては、ピコリンの  $\alpha$  体（ $\alpha$ -ピコリン）、 $\beta$  体（ $\beta$ -ピコリン）及び  $\gamma$  体（ $\gamma$ -ピコリン）が代表的なものとして例示される。

【0007】本発明においては、非水電解液にビリジン

又はビリジン誘導体（以下、ビリジン及びビリジン誘導体を総称して「ビリジン等」と称することがある。）が添加されており、このビリジン等が炭素材料に吸着されてリチウムイオン透過性の被膜（保護膜）を炭素材料表面に形成し、この被膜が非水電解液の分解劣化を抑制するのである。

【0008】炭素材料の  $d_{002}$  が 3.37 Å 以下に規制されるのは、 $d_{002}$  が 3.37 Å 以下の結晶性の高い高容量の炭素材料を用いた場合に、非水電解液の分解劣化が特に著しく認められるからである。かかる結晶性の高い炭素材料としては、黒鉛（天然黒鉛及び人造黒鉛）の他、例えば高圧処理などにより結晶性を高めて  $d_{002}$  値を 3.37 Å 以下にした変性コークスが挙げられる。

【0009】本発明におけるビリジン等の添加量が非水電解液の総量に対して 0.1～1 重量% に規制されるのは、同添加量が 0.1 重量% 未満の場合は、充分な厚さの被膜が形成されないため、非水電解液の炭素材料表面での分解を十分に抑制することができなくなり、サイクル特性を十分に改善することができないからであり、一方同添加量が 1 重量% を越えた場合は、被膜が厚くなり過ぎてリチウムイオン透過性が悪くなるため、極板の反応抵抗が増大し、サイクル特性が低下するからである。

【0010】本発明は、結晶性の高い炭素材料を負極材料として用いた場合に問題となっていた非水電解液の分解劣化を、当該非水電解液にビリジン等を所定量添加し、炭素材料の表面に被膜を生成せしめて非水電解液の分解を抑制し、もってサイクル特性の改善を実現したものである。それゆえ、正極材料、非水電解液の溶質及び溶媒などについては従来非水電解液二次電池用として提案され、或いは実用されている種々の材料を特に制限なく用いることが可能である。

【0011】正極材料（活物質）としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiFeO}_2$  が例示され、また非水系電解液としては、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの有機溶媒や、これらとジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$  などの溶質を 0.7～1.5M（モル／リットル）の割合で溶かした溶液が例示される。

## 【0012】

【作用】非水電解液に添加されたビリジン又はその誘導体が結晶性の高い炭素材料の表面に吸着され、炭素材料の表面に吸着被膜（保護膜）が形成されるので、炭素材料表面における非水電解液の分解劣化が抑制される。

【0013】因みに、金属リチウムを負極材料とする非水電解液二次電池においても、充放電サイクルの進行に伴い金属リチウムと非水電解液とが反応して反応生成物（有機物）からなる被膜が金属リチウムの表面に生成



3

4

し、この被膜の生成により極板反応抵抗が増大して、サイクル特性が低下するという問題がある。しかし、金属リチウムが負極材料である場合は、たとえ非水電解液にビリジン又はその誘導体を添加しても、金属リチウムと非水電解液との反応生成物被膜の上にビリジン等の吸着被膜がさらに生成するだけであり、サイクル特性が改善されることはない。従って、非水電解液へのビリジン又はビリジン誘導体の添加によるサイクル特性改善効果は、負極材料が結晶性の高い炭素材料の場合にのみ認められる効果と言い得る。

#### 【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0015】（実施例1）単3型（AAサイズ）の非水電解液二次電池（本発明電池）を作製した。

【0016】〔正極〕正極活物質としての $\text{LiCoO}_2$ と導電剤としての人造黒鉛とを重量比9：1で混合して得た混合物を、ポリフッ化ビニリデンの5重量% N-メチルピロリドン（NMP）溶液に分散させてスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法にて正極集電体としてのアルミニウム箔の両面に塗布した後、150°Cで2時間真空乾燥して正極を作製した。

【0017】〔負極〕黒鉛粉末（ $d_{500} = 3.354 \mu\text{m}$ ）を結着剤としてのポリフッ化ビニリデンの5重量% NMP溶液に分散させてスラリーを調製し、このスラリーをドクターブレード法にて負極集電体としての銅箔の両面に塗布した後、150°Cで2時間真空乾燥して負極を作製した。

【0018】〔非水電解液〕エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等体積混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$ を1Mの割合で溶かし、次いでビリジンを添加混合してビリジンを0.5重量%含有する非水電解液を調製した。

【0019】〔電池の作製〕以上の正負両極及び非水電解液を用いて単3型の本発明電池BA1を作製した。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜（ヘキストセラニーズ社製、商品名「セルガード」）を使用し、これに先の非水電解液を含浸させた。

【0020】図1は作製した本発明電池BA1を模式的に示す断面図であり、図示の本発明電池BA1は、正極1、負極2、これら両電極を離間するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は、非水系電解液を注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に収容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得

るようになっている。

【0021】（実施例2）ビリジンに代えて $\alpha$ -ピコリンを0.5重量%添加混合したこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液を調製した。次いで、この非水電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして単3型の本発明電池BA2を作製した。

【0022】（比較例1）ビリジンを添加混合しなかったこと以外は実施例1と同様にして、非水電解液を調製した。次いで、この非水電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして単3型の比較電池BC1を作製した。

【0023】〔サイクル特性〕本発明電池BA1、BA2及び比較電池BC1（サイクル初期の放電容量はいずれも600mAhである。）について、200mAで充電終止電圧4.2Vまで充電した後、200mAで放電終止電圧2.75Vまで放電して、各電池のサイクル特性を調べた。結果を図2に示す。

【0024】図2は、各電池のサイクル特性を、縦軸に放電容量（mAh）を、また横軸にサイクル数（回）をとって示したグラフであり、同図に示すように本発明電池BA1、BA2の1000サイクル目の放電容量は、それぞれ581.7mAh（容量劣化率：3.0%）及び577.8mAh（容量劣化率：3.7%）と大きいものに対して、比較電池BC1の1000サイクル目の放電容量は481.2mAh（容量劣化率：20%）と小さい。このことから、充放電サイクル時の非水電解液の分解に起因する放電容量の低下が、非水電解液にビリジン等を添加することにより顕著に抑制されることが分かる。

【0025】〈ビリジン等の添加量とサイクル特性との関係〉ビリジン又は $\alpha$ -ピコリンの添加量を0.05重量%、0.1重量%、1重量%、2重量%又は3重量%としたこと以外は実施例1又は実施例2と同様にして、本発明電池及び比較電池を作製した。次いで、先と同じ条件で充放電サイクル試験を行って各電池の1000サイクル目の容量劣化率を求め、ビリジン等の添加量とサイクル特性との関係を調べた。結果を表1に示す。なお、表1には、先の図1に示した本発明電池BA1及び比較電池BC1の1000サイクル目の容量劣化率も、比較の便宜のために示してある。

#### 【0026】

#### 【表1】

ビリジン添加量 (重量%)	1000サイクル目 の容量劣化率(%)
無添加	20
0.05	15
0.1	3.1
0.5	3.0
1	3.2
2	4.5
3	10

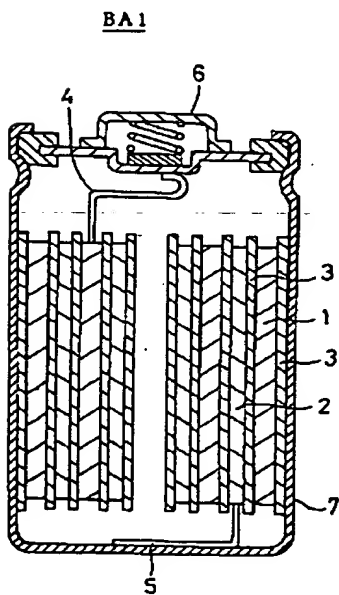
【0027】

【表2】

$\alpha$ -ピコリン添加 量(重量%)	1000サイクル目 の容量劣化率(%)
無添加	20
0.05	15
0.1	3.6
0.5	3.7
1	3.7
2	6.7
3	40

【0028】表1及び表2より、非水電解液に対するビリジン又は $\alpha$ -ピコリンの添加量を0.1～1重量%とした場合に、容量劣化率を特に小さくすることができ、

【図1】



優れたサイクル特性を発現する非水電解液二次電池が得られることが分かる。

【0029】叙上の実施例では、本発明を単3型電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、本発明電池はその形状に特に制限はなく、扁平型、角型など、他の種々の形状の非水電解液二次電池に適用し得るものである。

【0030】また、上記実施例では、ビリジン誘導体として $\alpha$ -ピコリンを用いる場合を例に挙げて説明したが、 $\beta$ 体、 $\gamma$ 体などの外、他のビリジン誘導体を用いた場合にも同様の優れたサイクル特性を発現する非水電解液二次電池を得ることが可能である。

【0031】

【発明の効果】炭素材料の表面における非水電解液の分解が、炭素材料の表面に生成したビリジン又はビリジン誘導体の被膜により抑制されるので、本発明電池は充放電サイクルの進行に伴う容量劣化率が小さくサイクル特性に優れるなど、本発明は優れた特有の効果奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】単3型の本発明電池の断面図である。

20 【図2】本発明電池及び比較電池のサイクル特性を示すグラフである。

【符号の説明】

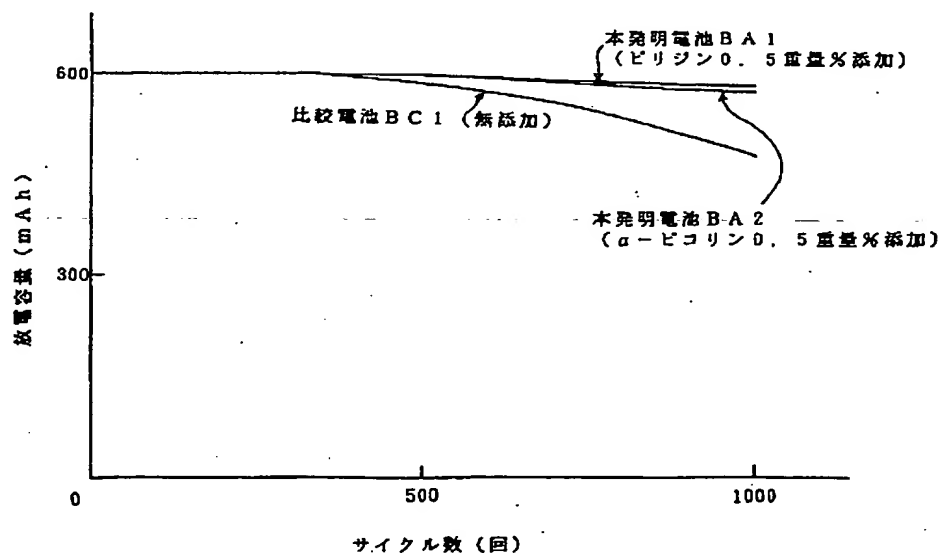
BA1 本発明電池

1 正極

2 負極

3 セパレータ

【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 18 番地 三洋  
電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 18 番地 三洋  
電機株式会社内